

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



7
11

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 65/20, 65/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/23833
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. August 1996 (08.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/00088		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Januar 1996 (23.01.96)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 02 970.4 31. Januar 1995 (31.01.95) DE 195 14 826.6 21. April 1995 (21.04.95) DE 195 21 602.4 14. Juni 1995 (14.06.95) DE			
(71)(72) Anmelder und Erfinder: MÜLLER, Herbert [DE/DE]; Carostrasse 53, D-67227 Frankenthal (DE)			

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING TETRAHYDROFURANE POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURANPOLYMEREN

(57) Abstract

A process for the continuous and discontinuous production of tetrahydrofuran polymers by the homopolymerisation of tetrahydrofuran or the copolymerisation of tetrahydrofuran with 1,2 alkylene oxides in the presence of compounds with reactive hydrogen or carboxylic acid anhydrides on the acid-treated, calcined and granulated aluminium silicate catalyst which may consist of amorphous aluminium silicate, a zeolite or kaolin. It is possible, by keeping the carboxylic acid anhydride or alkylene oxide concentration below 1 wt.% in the polymerisation additive during polymerisation, largely to suppress the formation of cyclic ethers and obtain a very closely distributed polymer. In granular form, the catalysts exhibit a previously inexperienced activity and form very closely distributed polymers with a low colour and acid number.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Herstellung von Tetrahydrofuranpolymeren durch Homopolymerisation von Tetrahydrofuran oder Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit 1,2-Alkylenoxiden in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff oder Carbonsäureanhydriden am säurebehandelten, calcinierten und granulierten Aluminiumsilicat-Katalysator, der aus amorphem Aluminiumsilicat, einem Zeolithen oder Kaolin bestehen kann. Durch während der Polymerisation konstant gehaltener Carbonsäureanhydrid- oder Alkylenoxidkonzentration von unter 1 Gew.% im Polymerisationsansatz gelingt es, die Bildung cyclischer Ether weitgehend zu unterdrücken und ein sehr eng verteiltes Polymerisat zu erhalten. Die Katalysatoren zeigen in granulierter Form eine bisher nicht bekannte Aktivität und bilden sehr eng verteilte Polymere mit niedriger Farb- und Säurezahl.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonia	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURANPOLYMEREN

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur diskontinuierlichen oder kontinuierlichen
5 Herstellung von Tetrahydrofuranpolymeren durch Homopolymerisation von Tetrahydrofuran
oder Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit 1,2-Alkylenoxiden an durch Säuren
aktiviertem und calciniertem Aluminosilikat, bei dem man Homo- und Copolymeren mit
besonders enger Molekulargewichtsverteilung, einem vernachlässigbar geringen Gehalt an
verunreinigenden oligomeren cyclischen Ethern und niedriger Farb- und Säurezahl erhält

10

Die katalytische Bildung von Tetrahydrofuranpolymeren an Aluminosilikaten ist lange
bekannt. In der GB-PS 845 958 wird ein Verfahren zur Copolymerisation von Tetrahydrofuran
und Alkylenoxiden beschrieben, bei dem man die Polymerisation in Gegenwart von
15 Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff an Bleicherde-Katalysatoren durchführt. Bei diesem
Verfahren fallen als Nebenprodukte verhältnismäßig große Mengen niedermolekularer
Produkte an, die überwiegend aus oligomeren cyclischen Ethern bestehen. Die Molekulargewichtsverteilung der Tetrahydrofuranpolymere ist sehr breit. Sie kann abhängig vom
mittleren Molekulargewicht einen Polymolekularitätsindex (polydispersity) M_w/M_n von 3
20 bis 4 für den Molekulargewichtsbereich von 1000 bis 2000 annehmen (M_w = Gewichtsmolekulargewicht und M_n = Zahlenmittelmolekulargewicht). Die Polymere sind durchweg gelblich
gefärbt, sind meist nicht streng bifunktionell und haben eine der Weiterverwendung zu
Polyestern und Polyurethanen abträgliche hohe Säurezahl (meist $> 0.1 \text{ mg KOH/g}$).
25 Die Homopolymerisation des Tetrahydrofurans zu Polybutylenglycoldiacetaten beschreibt
die Deutsche Auslegeschrift 1226560 mit Montmorillonit-Silicaten als Katalysatoren.
Pulverförmige Katalysatoren zeigen sich gekörnten überlegen (s. Spalte 4, Zeile 34-36).
Dieses Verfahren liefert aber Produkte die schon wegen der schlechten Farbe vor der
30 Weiterverarbeitung aufwendig gereinigt werden müssen. Diese Problematik wird in der
Offenlegungsschrift DE 3935750 beschrieben.

Die oligomeren cyclischen Ether, die sich bei der Homo- und Copolymerisation bilden,
sind unerwünschte Verunreinigungen der Polymerivate, da sie inertes Material darstellen
und die Qualität der aus polymeren Glykolen hergestellten Endpolymerivate herabsetzen.
35 Zu ihrer Verminderung sind schon verschiedene Vorschläge gemacht worden. So wird z.B.
in EP-A-6107 der Vorschlag gemacht, die Copolymerivate bei höherer Temperatur mit einem
aktivierten Montmorillonit zu behandeln. In der US-PS 4 127 513 wird der Vorschlag gemacht,
als Katalysator einen besonders aktivierte Montmorillonit zu verwenden. Nachteilig sind
bei diesem Prozeß die hohe Farbzahl der Polymerivate, eine verhältnismäßig geringe
40 Polymerisationsgeschwindigkeit und ein Anteil an oligomeren cyclischen Ethern, der immer

- noch bei 5 bis 6 Gew. % liegt. Ein weiterer Verbesserungsvorschlag für die Copolymerisation von Alkylenoxiden mit Tetrahydrofuran unter dem katalytischen Einfluß von aktivierter Bleicherde ist der US-PS 4 228 272 zu entnehmen. Er sieht die Verwendung von Bleicherden mit einem bestimmten spezifischen Porenvolumen, einer definierten Katalysatoroberfläche und einem bestimmten Poredurchmesser vor. Der Oligomerengehalt ist aber mit 4 Gew. % (vgl. Splatte 5, Zeile 14 und 15) für die Anwendung der Copolymeren zur Herstellung von Polyurethanen, an die höhere mechanische Ansprüche gestellt werden, noch zu hoch. Bekanntlich liefern alle Verfahren zur Copolymerisation von Alkylenoxiden mit Tetrahydrofuran in Gegenwart von Bleicherden hochmolekulare Copolymeren mit endständigen Hydroxylgruppen, die stets durch einen mehr oder weniger hohen Gehalt an macrocyclischen Ethern ohne Hydroxylgruppen verunreinigt sind. Deshalb wurde auch vorgeschlagen die cyclischen Ether durch eine Extraktion mit Kohlenwasserstoffen, Wasser oder überkritischen Gasen (US-Patentschrift 4 500 705, 4251 654 und 4 306 056) zu entfernen.
- In der DE-OS 3 346 136 wird ein Verfahren zur Copolymerisation von Alkylenoxiden und Tetrahydrofuran beschrieben, bei dem sich der Anfall an cyclischen oligomeren Ethern dadurch unter 2 Gew. % zurückdrängen läßt; daß man kontinuierlich in einem Reaktor polymerisiert und dem im Kreis geführten Reaktionsgemisch weniger als 30 Gew. % an Frischzulauf aus Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylenoxid zuführt. Bei diesem Verfahren ist nachteilig, daß Polymerivate entstehen, die eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen. So liegt der Polymolekularitätsindex M_w/M_n hier bei über 4.
- Aus der EP-A 0 104 609 ist bekannt, daß man Polyoxibutyleneoxialkylenglykolcarbonsäurediester mit einem niedrigen Gehalt an oligomeren cyclischen Ethern erhält, wenn man die Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Carbonsäureanhydrid und Bleicherde mit einem Wassergehalt von weniger als 3 Gew. % durchführt. Auch bei diesem Verfahren erhält man Copolymerivate mit einer ungenügenden Molekulargewichtsverteilung. Auch die neuerdings bekannt gewordenen Verfahren mit Bleicherden oder amorphen Aluminosilicaten zu polymerisieren sind nicht zufriedenstellend (US-PS 5208 385 und 5210283). Es werden nur sehr uneinheitliche Polymere erhalten, die zudem gefärbt sind und mit Säurezahlen von > 0,1 KOH/g belastet sind.
- In dem EP-A-0239787 wird der Vorschlag gemacht, durch diskontinuierliche Copolymerisation an Bleicherdekatalysatoren in Gegenwart von Telogenen mit reaktiven Wasserstoffatomen und einer konstanten aber niedrigen 1,2-Alkylenoxidkonzentration die Molekulargewichtsverteilung eng zu gestalten und die Bildung oligomerer cyclischer Ether herabzusetzen.
- Trotzdem besteht im Vergleich zu diesen Produkten sowohl bei Homo- als auch bei Copolymeren das Bedürfnis die Molekulargewichtsverteilung unter 1,5 bis 2,8 für Molekulargewichte

zwischen 1000 und 2000 auf beispielsweise 1,3 bis 2,2 zu drücken, und den Anfall an oligomeren cyclischen Ether auf unter 2 Gew. % zu begrenzen. Niedermolekulare Polymere mit durchschnittlichem Molekulargewicht unter 250 sollten nach anzustrebenden 5 Verfahren, wenn überhaupt, zu höchstens 1 Gew. % entstehen. Ein zusätzlicher Reinigungsschritt zur Abtrennung dieser Produkte, der bei den z. Z. ausgeübten Verfahren notwendig ist, könnte dann unterbleiben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, ein Verfahren zur Herstellung 10 hochwertiger Polymere und Copolymerer aus Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylenoxid bereitzustellen, bei dem die Bildung merklicher Mengen oligomerer cyclischer Ether vermieden wird und farblose Polymerisate oder Copolymerisate mit enger Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,3 bis 2,2 für Molekulargewichte zwischen 1000 und 2000 mit niedriger Säurezahl erhalten werden.

15 Folgt man der Lehre des EP-A-104462, so ist die Bildung cyclischer Ether in erster Linie eine unvermeidbare Nebenreaktion der kationischen "ring-opening polymerization" und vom verwendeten Katalysator weitgehend unabhängig. Daß durch das erfindungsgemäße Verfahren, die Entstehung der cyclischen Ether unterdrückt wird, war also nicht vorhersehbar.

20 Es wurde gefunden, daß man bei der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Herstellung von Tetrahydrofuranpolymeren durch Polymerisation oder Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden oder Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff, die in Mengen von 0,5 bis 10 Mol%, bezogen auf das Tetrahydrofuran, 25 eingesetzt werden, die gewünschten vorteilhaften Ergebnisse erhält, wenn man z. B. an Stelle der im EP-A-0239 787 verwendeten Bleicherden oder Zeolithen, durch Säuren aktivierte und calcinierte Aluminosilicate in granulierter Form als Katalysator einsetzt, und die Konzentration des Carbonsäureanhydrids oder des 1,2-Alkylenoxids im Reaktionsgemisch konstant unter 1 Gew.% hält.

Als 1,2-Alkylenoxide kommen substituierte oder unsubstituierte Alkylenoxide in Betracht. Als Substituenten seien z.B. lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen, Phenylreste, durch Alkyl- und/oder Alkoxygruppen mit 1 bis 2 C-Atomen oder Halogenatomen substituierte Phenylreste oder Halogenatome. 35 vorzugsweise Chloratome genannt. Besonders geeignete 1,2-Alkylenoxide sind 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid.

Geeignete Carbonsäureanhydride leiten sich von aliphatischen oder aromatischen 40 Carbonsäuren mit z. B. 2-8 Kohlenstoffatomen ab. Genannt seien z. B. Essigsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid oder Phthalogsäureanhydrid.

- 4 -

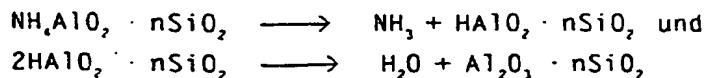
Telogene mit reaktivem Wasserstoff sind beispielsweise Wasser, ein- und mehrwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglycol, Butylenglycol, Glycerin, Neopentylglycol und Butandiol-1,4 sowie insbesondere Carbonsäuren mit 1 bis 8 Kohlenstoffen. Auch Polytetramethylenetherglycol (PTHF) kann als Verbindung mit reaktivem Wasserstoff bei der Copolymerisation verwendet werden.

Die Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff und die Carbonsäureanhydride werden in Mengen von 5 bis 20 vorzugsweise 0,5 - 10 Mol%, bezogen auf das Tetrahydrofuran, eingesetzt.

10

Am einfachsten und am wirtschaftlichsten gestaltet sich das Verfahren, wenn Essigsäureanhydrid bei der Homopolymerisation oder wenn Wasser bei der Copolymerisation verwendet wird. Wasser und mehrwertige Alkohole führen zur Bildung von Polyetheralkoholen, die zwei- oder mehrfachfunktionell sein können. Da man beim Einsatz von Carbonsäuren polymere Halbester erhält, unterwirft man die Estergruppen enthaltenden Copolymeren einer an sich üblichen Verseifung. Dies gilt auch für Homopolymere mit Estergruppen. Man verfährt dabei z.B. so, daß man die Homo- oder Copolymerisate in Anwesenheit oder Abwesenheit von inerten Lösungsmitteln mit wäßrigen Alkalihydroxiden erhitzt oder besser, z.B. nach Methoden, wie sie in der US-PS 2 499 725 oder in J. Am. Chem. Soc. 70, 1842, beschrieben werden, unter der katalytischen Wirkung eines Alkalialkoholates einer Umesterung mit z.B. Methanol, unterwirft.

Die erfindungsgemäß als Katalysator zu verwendende Aluminosilikate sind verbreitet und kostengünstig zu beschaffen. Aluminiumsilicat-Zeolithgemenge z.B. ist ein industriell häufig u. a. bei Crackreaktionen verwendeter Raffinerie-Katalysator. Im Vergleich zur natürlich vorkommenden Bleicherde haben diese synthetischen Aluminiumsilicate den nicht gering einzuschätzenden Vorteil, daß die katalytische Aktivität durch das Herstellungsverfahren gesteuert eingestellt werden kann. Aluminiumsilicate besitzen an der Oberfläche saure Zentren. Aktivität und Selektivität der Katalysatoren hängen sowohl von der Konzentration als auch der Stärke der sauren Zentren ab. Zur Herstellung der amorphen Aluminiumsilicate, die z.B. auch als Crackkatalysatoren großtechnisch bei der Erdölverarbeitung eingesetzt werden, wird im allgemeinen eine verdünnte Wasserglaslösung mit Schwefelsäure versetzt. Dabei bildet sich Kieselgel, dem nach bestimmter Alterungszeit Aluminiumsulfatlösung und Ammoniak zugesetzt werden. Der pH-Wert liegt dabei im schwach sauren Bereich. Das sich bildende Aluminosilicatgel wird abfiltriert. Es wird freidionenfrei gewaschen, getrocknet und kalziniert. Dabei entstehen nach den Gleichungen



40

- Brönstedt- und Lewis-Säurezentren. Die Herstellbedingungen haben großen Einfluß auf die physikalische Struktur der Aluminosilicate. So z. B. führen höhere Silicatkonzentrationen der Wasserglaslösung, höhere Alterungstemperaturen des Kieselgels zu Katalysatoren mit 5 größerem Porenvolumen und größerer spezifischer Oberfläche. Eine umfassende Abhandlung über diese Zusammenhänge findet sich in einer Arbeit von K. D. Ashley et al. in Industrial Engineering Chemistry (1952), 44, S. 2857-2863. Um geeignete Katalysatorformkörper für das erfindungsgemäße Verfahren herzustellen, kann man die Katalysatorpulver (amorphes Aluminosilicat und Zeolith) mischen, anteigen, zu Strangpreßlingen extrudieren oder in 10 Kugelformmaschinen zu Kugeln von z. B. 4 mm Durchmesser verarbeiten. Es folgt dann eine Wärmebehandlung zur Festigung der Struktur. Basenaustausch mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, zur Entfernung von Na-Ionen gegen Al-Ionen und/oder Säurebehandlung mit z. B. Salzsäure, 4-stündigem Vortrocknen bei 140°-170°C. Fertigtrocknen und Temperiern bei hoher Temperatur (400-700°C). Man erhält homogene Katalysatorperlen mit z. B. der Zusammensetzung 55% SiO_2 , 45% Al_2O_3 , 15 und einer spezifischen Oberfläche von 150 - 200 m^2/g und einem Porenvolumen von etwa 0.4 cm^3/g . Die Patentschrift DOS 1803418 beschreibt die Herstellung solcher Katalysatoren. Der Zeolithgehalt (bevorzugt Zeolith X), kann zwischen 10 - 80, bevorzugt 20 - 60 Gew.% betragen.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird kontinuierlich oder diskontinuierlich an festen Katalysatoren durchgeführt. Damit das Gemisch aus Tetrahydrofuran, 1,2-Alkylenoxid und der Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder aus Tetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid intensiv mit dem Katalysator in Berührung kommt, bewegt man entweder den Festkatalysator in den Ausgangskomponenten oder die Mischung der Reaktionskomponenten im Verhältnis zum 25 statisch angeordneten Festkatalysator.
- Im ersten Fall verwendet man z.B. gerührte Gefäße, in denen die Katalysatorkörner suspendiert sind. Im zweiten Falle verfährt man beispielsweise so, daß man das Gemisch der Reaktionskomponenten über den festangeordneten Katalysator leitet. Die zweite 30 Verfahrensvariante wird aus verschiedenen Gründen bevorzugt. Sie ermöglicht z.B. eine sauberere Temperaturführung und die Gewinnung eines katalysatorfreien Reaktionsgemisches.
- Die Katalysatorformkörper werden in einem Reaktor z.B. durch einfaches Aufschütten fest 35 angeordnet. Das vom Reaktionsgemisch durchströmte Katalysatorbett muß auch nach längerem Betrieb nicht erneuert werden, da die Katalysatorformkörper ihre ursprüngliche feste Form behalten und keinen Abrieb erleiden. Die Katalysatoren zeichnen sich durch einen geringen Aktivitätsverlust aus und besitzen eine fast unbegrenzt lange Lebensdauer.
- Als Reaktoren eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren z.B. säulenförmige 40 Reaktionsgefäße, bei denen der Rohrdurchmesser etwa 10 bis 100 mm beträgt, wenn die

Wärmetönung im Reaktionsgefäß abgeführt werden soll. Will man die Temperatur durch einen im äußeren Kreislauf eingebauten Wärmeaustauscher regulieren, so kann man als Reaktor auch einen Schachtofen verwenden.

5

Durch den Reaktor wird das Gemisch der Ausgangsstoffe z.B. mittels einer Umlaufpumpe geleitet. Dabei hält man die Konzentration des Alkylenoxids oder des Carbonsäureanhydrids im Reaktionsgemisch während der Polymerisation unter 1 Gew. %, vorteilhaft zwischen 0,1 bis 0,8 Gew. % und insbesondere bei 0,1 bis 0,5 Gew. %. Gleichzeitig sorgt man für eine 10 im wesentlichen konstante Konzentration des Alkyloxids im Reaktionsgemisch. Unter einer im wesentlichen konstanten Konzentration des Alkylenoxids wird eine Konzentration verstanden, deren Abweichung nicht mehr als 10% vom Sollwert hinausgeht. Das Reaktionsgemisch wird so lange im Kreise gepumpt, bis der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist. Die Dauer der Reaktionszeit, während der das Reaktionsgemisch über den 15 im Reaktor angeordneten Katalysator gepumpt wird, kann bei Copolymeren in Abhängigkeit von der gewünschten copolymeren Zusammensetzung in verhältnismäßig weiten Grenzen variiert werden. Will man z.B. ein Copolymeres erhalten, das in der Endzusammensetzung aus etwa 20 Gew.% Alkylenoxid besteht, und hält man die Konzentration des Alkylenoxids im Reaktionsgemisch während der gesamten Umsetzung konstant bei 0,2 Gew. %, so erreicht 20 man nach ca. 5 bis 10 Stunden eine Umsetzung von ca. 50 Gew. %; sofern sich Katalysatorvolumen und ständig umgewälzte Reaktionsmischeung etwa im Verhältnis 1:1 bis 1:5 bewegen. Das Verhältnis des Gesamtvolumens der Reaktionkomponenten zum Katalysatorvolumen liegt zwischen den Werten 5:1 und 1:1. Die benötigte Reaktionszeit ist umgekehrt proportional zur angewendeten Alkylenoxidkonzentration in der 25 Reaktionsmischung.

Die Einsatzstoffe Terahydrofuran und 1,2-Alkylenoxid bzw. Carbonsäureanhydrid werden zweckmäßigerweise in möglichst reiner Form eingesetzt. Dadurch wird eine lange Lebensdauer der Katalysatoren gewährleistet. Das Tetrahydrofuran kann zum Zwecke der 30 Reinigung vor der Polymerisation mit starken Mineralsäuren, organischen Sulfonsäuren, Silikaten und vorzugsweise Bleicherden nach dem in der EP-OS 3112 beschriebenen Verfahren vorbehandelt werden. Es lassen sich verschiedene 1,2-Alkylenoxide wie auch Mischungen verschiedener Verbindungen mit aktivem Wasserstoff gleichzeitig in einem Reaktionsansatz einsetzen.

35

Das Molverhältnis zwischen der eingesetzten Menge an Tetrahydrofuran und der Menge an 1,2-Alkylenoxid oder Carbonsäureanhydrid liegt z.B. zwischen 50:1 und 5:1, vorzugsweise zwischen 25:1 und 10:1. Wichtig ist, daß man bei der Zugabe des 1,2-Alkylenoxids oder Carbonsäureanhydrids dafür sorgt, daß dessen Konzentration im Gemisch unter 1Gew. % bleibt. Es empfiehlt sich, das Molverhältnis der Monomeren am Katalysator während der 40

überwiegenden Reaktionszeit, vorzugsweise während 80-99% der Gesamtreaktionszeit, möglichst konstant zu halten. Lediglich bei einer Nachreaktionszeit kann die Konzentration an Alkylenoxid durch vollständige Abreaktion bis auf 0 fallen. Die 5 wünschenswerte Konstanz der Alkylenoxid-Konzentration im Reaktionsgemisch erreicht man dadurch, daß der Monomerenmischung das Alkylenoxid oder Säureanhydrid in dem Maße zugeführt wird, wie sich dessen Konzentration durch Polymerisation im Reaktionsansatz verändert. Für die Copolymeren gilt, daß die Menge an Alkylenoxid, die im gesamten 10 zeitlichen Verlauf zur Polymerisation gebracht wird, in sehr breiten Grenzen schwanken kann. Copolymeren, die sich zu interessanten Endprodukten verarbeiten lassen, enthalten z.B. 5 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew. % Alkylenoxid. Nach Beendigung der Umsetzung ist Alkylenoxid oder Carbonsäureanhydrid wünschenswerterweise vollständig umgesetzt, während überschüssiges Tetrahydrofuran, das in Abwesenheit des Alkylenoxids oder 15 Carbonsäureanhydrids am Katalysator nicht weiterreagiert, als Lösungsmittel für das Copolymeren im Gemisch verbleibt. Die Konzentration des Polymeren im Tetrahydrofuran liegt z.B. bei 30 bis 60 Gew. %.

Die Polymerisation am festangeordneten Katalysatorbett oder im bewegten Katalysatorbett führt man zweckmäßig im Temperaturbereich von 0 bis 70°C, vorzugsweise zwischen 30 und 20 60°C bei Normaldruck durch.

Nach der bevorzugten Arbeitsweise leitet man das Gemisch der Ausgangsstoffe für die Polymerisation durch den Reaktor, wobei man das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch durch erneute Zugabe von Alkylenoxid oder Säureanhydrid auf die gewünschte und möglichst 25 konstante Konzentration einstellt. Die Zugabe der Verbindung mit reaktivem Wasserstoff erfolgt in den meisten Fällen durch eine Konzentrationseinstellung im Tetrahydrofuran zu Beginn der Reaktion. Wenn es gewünscht wird, kann die Zugabe der Verbindung mit reaktivem Wasserstoff auch laufend erfolgen. Im allgemeinen wird man aber auf diese Maßnahme verzichten. Das Reaktionsgemisch für die Copolymerisation, das laufend bei 30 möglichst konstanter Alkylenoxid-Konzentration gehalten wird, führt man solange im Kreise über das Katalysatorbett, bis die gewünschte Menge Alkylenoxid, die später im Copolymerisat enthalten sein soll, der zuvor festgelegten Menge Tetrahydrofuran zugeführt wurde. Bei der Homopolymerisation wird je nach gewünschtem Molekulargewicht 35 die Carbonsäureanhydridkonzentration in der Zulaufmischung eingestellt.

Im allgemeinen liegt die benötigte Reaktionszeit für einen vollständigen Umsatz zwischen 2 und 20, vorzugsweise zwischen 4 und 10 Stunden.

Aus dem Reaktionsprodukt gewinnt man das Polymere in reiner Form durch Abdampfen des 40 nicht umgesetzten Tetrahydrofurans. Letzteres kann für eine neue Polymerisation verwendet werden.

Die Polymerisation verläuft exotherm. Deshalb sorgt man durch Kühlung des Reaktors oder des Stromes des Reaktionsgemisches, der außerhalb des Reaktors im Kreislauf gepumpt wird, für Temperaturkonstanz.

5

Die bei der Polymerisation erhaltenen Produkte, insbesondere solche mit Molekulargewichten von 300 bis 5000 sind für die Herstellung von Polyurethanen oder Polyesterhervorragend geeignet. Werden bei der Polymerisation als Startermoleküle Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride verwendet, so entstehen primär Ester, die wie oben angegeben vor 10 der Umsetzung mit Diisocyanaten oder Dicarbonsäuren zu den Glycolen verseift werden. Die aus den Polymeren hergestellten Fertigpolymerivate besitzen ein hohes mechanisches Niveau bei guter Kälte-, Mikroben- und Verseifungsfestigkeit. Im Vergleich zum hochpolymeren Polytetramethylenetherglycol haben die Copolymeren einen niedrigeren Erstarrungspunkt und eine geringere Viskosität. Sie lassen sich also ohne zusätzlichen 15 Verflüssigungs- oder Schmelzprozeß für der Weiterverarbeitung verwenden.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den erheblichen Vorteil, daß bei der Polymerisation praktisch keine Nebenprodukte, insbesondere nur sehr geringe Anteile cyclischer Oligomeren gebildet werden, und daß die Reaktion bis zu einem vollständigen Umsatz des 1,2-Alkylenoxids, des Carbonsäureanhydrids und der Verbindung mit reaktivem Wasserstoff geführt werden kann. Unerwartet und mit den Erfahrungen auf dem Polymerisationsgebiet nicht ohne weiteres zu erklären, besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Polymere eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung, die beispielsweise für Polymerivate mit dem Molekulargewicht um 1000 bis 1500 im Bereich eines Heterogenitätsquotienten M_w/M_n von 25 1,2 - 1,4 liegt. Dagegen weisen die durch die bislang bekannten kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren erhältlichen Polymerivate mit Molekulargewichten von 1000 bis 1500 im Durchschnitt Heterogenitätsquotienten M_w/M_n von 1,5 bis 2,5 auf.

30

Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung sind insbesondere bei der Weiterverarbeitung zu Polyurethanen oder Polyester eher geeignet, Produkte mit wertvollem mechanischen Niveau zu liefern, als Einsatzprodukte, die hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung sehr uneinheitlich sind. Unerwartet war auch, daß das erfindungsgemäße Verfahren Copolymerivate mit äußerst niedriger Farbzahl liefert. Dem Fachmann ist nämlich bekannt, daß Polymerivate, die man durch kationische Polymerisation erhält, meist tief gefärbt 35 sind und erst durch zusätzliche Maßnahmen wie Hydrierung raffiniert werden müssen. Die Polymerivate weisen pro Molekül 2 Äquivalente Hydroxyl- bzw. Estergruppierung auf. Erstaunlicherweise sind auch die copolymeren Produkte fast zu 100% bifunktionell, obwohl von Alkylenoxid-Polymeren bekannt ist, daß sie meist keine strenge Bifunktionalität 40 aufweisen. Dieses im höchsten Maße wünschenswerte Ergebnis wird u.a. durch den verwendeten Katalysator in Granulatform erreicht.

- Ein wichtiger Vorzug des Verfahrens ist es, daß die Reaktionsgemische, in denen die Polymerisate in Konzentrationen von 40 bis 60 % enthalten sind, nur der Befreiung von überschüssigem Tetrahydrofuran bedürfen, um der Endanwendung, z.B. der Herstellung von 5 Polyurethanen zugeführt werden zu können. Das zweckmäßig durch Destillation im Vakuum zu entferndene Tetrahydrofuran kann erneut, ohne daß es einer Reinigungsoperation bedarf, für die Umsetzung verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne es 10 zu begrenzen. Die genannten Teile sind Gewichtsteile, sie verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Litern.

Beispiel 1

- 15 Ein wasserfreies Aluminosilicat mit der Bezeichnung Perlkat PY 115 und der Zusammensetzung 55 % SiO₂, 45 % Al₂O₃, Korngröße 3-5 mm (Hersteller Solvay Catalyst GmbH, Hannover, Germany), werden in eine Duranglas-Laborflasche der Firma Schott, Mainz gefüllt, im Wasserbad auf 50 °C vorgewärmt und mit 300 g einer Mischung, die aus 91.5 Gew.% THF und 0.5 Gew.% Essigsäureanhydrid besteht, überstellt. Die dicht mit einer 20 Polypropylenschraubkappe verschlossene Flasche wird im Wasserbad bei 50 °C 10 Stunden lang langsam um die Längsachse gedreht, um die Katalysatorschüttung in leichter Bewegung zu halten. Im zeitlichen Abstand von einer Stunde werden noch 8 Portionen von 3 g Essigsäureanhydrid der Reaktionsmischung zugefügt. Durch Waschen mit 3%iger Salzsäure und Trocknen bei 550 °C wurde der Katalysator zuvor in die protonierte Form überführt.
- 25 Das Reaktionsgemisch wurde danach vom Katalysator dekantiert und untersucht. Aus der Säurezahl des Reaktionsproduktes läßt sich ein mindestens 99%iger Umsatz des Essigsäureanhydrids ableiten.

Bei 150 °C und 5 mbar dampft man das unumgesetzte THF vom entstandenen 30 Polytetramethylenetherglykoldiacetat ab, das zu 56 Gew.% in der Reaktionslösung enthalten war. Die Verseifungszahl des Diesters beträgt 152.6 mg KOH/g was einem Molekulargewicht von 734 g/mol entspricht. Durch Umestern mit der gleichen Menge Methanol in Gegenwart von z. B. 0.01 Gew.% Natriummethylat erhält man daraus PTMEG mit der Hydroxylzahl 173 mg KOH/g und der Farbzahl 5 APHA. Die Säurezahl beträgt < 0.01 mgKOH/g. Das Produkt zeigt eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung. Der Heterogenitätsquotient (Polydisperistät) M_w/M_n beträgt nur 1.18 und zeigt also eine extrem enge Molekulargewichtsverteilung an. Der Gehalt an oligomeren cyclischen Ethern ist kleiner 0.01 Gew.%.

-10-

Beispiel 2

Die Polymerisation wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Versuchsanordnung bei 50°C
5 mit dem käuflichen Granulat-Katalysator Perlkat PY 115. Solvay Catalyst GmbH, Hannover,
Germany. 55 Gew.% SiO₂, 45 Gew.% Al₂O₃, der aus amorphen Aluminiumsilicat und Zeolith
besteht durchgeführt. Der Katalysator in Granulatform mit den Abmessungen ca. 3 mm war
zuvor mit 5 Gew.%iger, wässriger Salzsäure gewaschen und bei 550°C 2 Stunden bis zur
Gewichtskonstanz getrocknet worden.

10 Für die Polymerisation werden 9 g Essigsäureanhydrid und 300 g THF verwendet.
Nach 5 Stunden Polymerisation hat Essigsäureanhydrid zu über 99% reagiert, und die
Polymerenlösung enthält 53 Gew.% PTMEG-Diacetat mit der Esterzahl 61,2 (entspricht dem
Molekulargewicht 1824 g/mol). Durch Hydrierung am Festbett in der Sumpffahrweise wird
15 es in 40 Gew.%iger Methanolösung am durch Bariumoxid aktivierten Kupferchromit-
Katalysator G22, reduziert und stabilisiert. (Hersteller: Süd-Chemie AG, München) bei
220°C und 250 bar Wasserstoff in Polytetramethylenetherglykol mit der Hydroxylzahl 64,1
(Molekulargewicht 1750 g/mol) überführt. Das Polymere ist sehr einheitlich und zeigt
in der GPC-Analyse die Polydispersität M_w/M_n = 1,5. Die Farbzahl liegt bei 5 APHA, die
20 Säurezahl ist kleiner 0,01 mg KOH/g.

Beispiel 3 (siehe Abbildung)

25 Marktängiges technisches Tetrahydrofuran wurde nach Beispiel 1 der EP-PS 3 112 gereinigt.

Der in diesem Beispiel verwendete homogene, zeolithhaltige amorphe Siliciumdioxid-
Aluminumoxid-Katalysator ist der handelsübliche Crackkatalysator der Fa. Solvay,
Catalyst GmbH, Hannover, Germany mit der Bezeichnung Perlkat PY 113, Korngröße 3 - 5 mm.

30 Die Polymerisation wurde in einer Apparatur durchgeführt, deren Prinzip in der Abbildung
wiedergegeben ist. Der getrocknete Katalysator wurde in ein mit einem thermostatisierten
Kühlmantel versehenes Reaktionsrohr (1) mit einem Inhalt von 5000 Volumenteilen und einem
Verhältnis von Durchmesser zu Länge von ungefähr 1:10 eingefüllt. Das Vorratsgefäß (2)
35 mit einem Nutzvolumen von 7000 Volumenteilen wurde mit 5000 Teilen des gereinigten
Tetrahydrofurans, 43 Teilen Wasser und 10,3 Teilen Ethylenoxid beschickt. Dabei wurden
Tetrahydrofuran (4), Wasser (5) und Ethylenoxid (3) den dafür vorgesehenen Vorratbehältern entnommen. Diese Mischung der Ausgangsverbindungen wurde auf das Katalysatorbett
(1), dessen Temperatur auf 47 bis 49°C gehalten wurde, gegeben. Sobald das Katalysatorbett
40

mit Frischzulauf gefüllt war, wurde im Vorratsgefäß noch einmal dieselbe Menge Frischzulauf hergestellt und diese nun fortlaufend über das Katalysatorbett geführt. Der Überlauf gelangte in das Vorratsgefäß (2) zurück. Durch kontinuierliches Eingasen von Ethylenoxid aus dem Vorratsgefäß (3) in die Zulaufmischung im Vorratsgefäß (2) wurde dafür gesorgt, daß die Ethylenoxid-Konzentration im Vorratsgefäß (2) konstant bei 0.1 Gew.% gehalten wurde. Durch die Eingabemenge von 35 Teilen Ethylenoxid in der Stunde gelang es, diese Konzentration in der Zulaufmischung aufrecht zu erhalten. Nach 9 Stunden Reaktionszeit waren 325 Teile Ethylenoxid in die Reaktionsmischung eingetragen. Man ließ 10 das Reaktionsgemisch nun noch bei 49°C nachreagieren. Es wurde mit der Pumpenleistung von 15000 Volumenteilen/h, die während der gesamten Versuchsdauer konstant gehalten wurde, aus dem Vorratsgefäß (2) im Kreise über den Katalysator (1) geführt. Danach war die Ethylenoxid-Konzentration in der Zulaufmischung auf 0 Gew.% abgesunken. Die insgesamt ein- und umgesetzte Ethylenoxid-Menge betrug 315 Teile.

15

Dem Vorratsgefäß (2) wurden durch Entleerung 5350 Teile Reaktionsmischung entnommen. Dieses erste Reaktionsgemisch wurde verworfen. Das Vorratsgefäß wurde anschließend erneut mit 5500 Teilen Frischzulauf beschickt, der aus 98.3% Tetrahydrofuran, 0.7% Wasser und 0.2% Ethylenoxid bestand. Diese Mischung wurde nun mit einer Pumpenleistung von 12000 20 Volumenteilen pro Stunde durch das Katalysatorbett (1) im Kreise geführt. Gleichzeitig wurden in das Reaktionsgefäß (1) 36 Teile Ethylenoxid stündlich eingegast, wodurch es gelang, die Konzentration an Ethylenoxid im Vorratsgefäß bei 0.1% zu halten. Nach 9 Stunden wurde die Ethylenoxid-Zufuhr unterbrochen. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden mit einer stündlichen Leistung von 12000 Volumenteilen pro Stunde im Kreise gepumpt. 25 Das Reaktionsprodukt im Vorratsgefäß (2) wurde abgelassen und das Vorratsgefäß in der oben beschriebenen Weise erneut mit der Mischung aus Tetrahydrofuran, Wasser und Ethylenoxid beschickt. Dann wurde die Polymerisation wie oben beschrieben 9 Stunden lang bei weiteren 4 Stunden für die Nachbehandlung ausgeführt. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch unterschied sich kaum noch von den Austrägen, die in 100 weiteren 30 Polymerisationsansätzen dieser Art erhalten wurden.

Für die Isolierung des Copolymeren wurde das farblose Reaktionsgemisch (Farbzahl < 5 APHA) zunächst unter Normaldruck und dann im Vakuum bei 1 mbar bis 200°C im Filmverdampfer eingedampft. Das erhaltene Destillat bestand zu 98% aus reinem Tetrahydrofuran und zu 35 0.8% aus niedermolekularen Copolymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von ca. 250. Aus der bei der Eindampfung erhaltenen Menge des Copolymeren errechnet sich ein 45%-iger Umsatz des eingesetzten Tetrahydrofurans. Eingesetztes Ethylenoxid war vollständig umgesetzt worden und befand sich quantitativ mit einem Anteil von ca. 15 Gew.% im erhaltenen Copolymerisat. Aus der Hydroxylzahl des Copolymeren errechnet sich 40 dessen Molekulargewicht zu 1260. Die durch Gelpermationschromatographie bestimmte

Dispersität des Copolymeren war $Mn/Mw = 1,25$, die Farbzahl war kleiner 5 APHA und die Säurezahl lag unter der Nachweisbarkeitsgrenze von 0.01 mg KOH/g. Cyclische oligomere Ether waren im Reaktionsprodukt nicht nachweisbar.

5

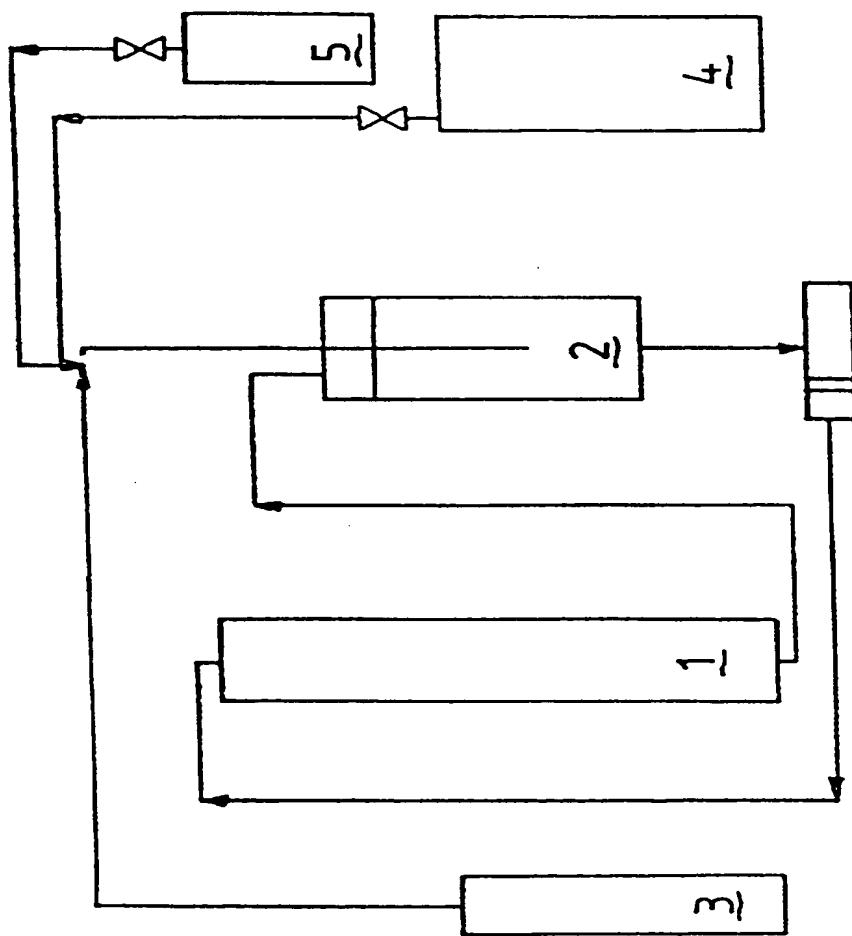
Beispiel 4

In ein thermostatisiertes und gerührtes Reaktionsvolumen wurden 195 Teile granulierter (Korngröße 3 mm), käuflicher SiO_2 - Al_2O_3 Katalysator (Perikat PY 115, Solvay Catalyst GmbH, Hannover) gefüllt. Der Katalysator war zuvor mit 7 Gew.-%iger wässriger Salzsäure getränkt und bei 650°C 2 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden. Dann wurde das Reaktionsgefäß mit einer Mischung aus 950 Teilen Tetrahydrofuran und 40 Teilen Ameisensäure beschickt. Unter Rühren wurde das Gemisch dann gleichmäßig während 5 Stunden mit 10 Teilen Propylenoxid pro Stunde versetzt. Dadurch wurde die Propylenoxid-Konzentration im Umsetzungsgemisch konstant bei 0.08 Gew.% gehalten. Die Reaktionstemperatur betrug 50°C: Nach Zugabe der gesamten Propylenoxid-Menge wurde noch 4 Stunden bei Reaktionstemperatur gerührt. Durch Filtration wurde die erhaltene Lösung des Copolymeren vom Katalysator getrennt. Das Filtrat war frei von Propylenoxid und bestand aus 43% Copolymeren und 57% nicht umgesetztem Tetrahydrofuran; wie es durch Eindampfen bei Normaldruck und im Vakuum festgestellt wurde. Das lösungsmittelfreie Copolymer hatte eine Verseifungszahl von 37 mg KOH und eine Hydroxylzahl von 13 mg KOH/g. Das Produkt enthielt weniger als 0.5% cyclische oligomere Ether. Das esterhaltige Polymerisat wurde nun mit der gleichen Menge Methanol und 10 Teilen Calciumhydroxid versetzt und destillativ an einer Kugelbrennstelle mit 20 theoretischen Böden unter Abdestillieren des Methylformiats bei Normaldruck bei 32°C zum Glycol umgeestert. Nach vollständiger Umesterung wurde das als Umesterungskatalysator verwendete Calciumhydroxid abfiltriert und die methanolische Lösung des Polymerisats zunächst bei Normaldruck später im Vakuum am Filmverdampfer vollständig eingedampft. Das erhaltene Polymerisat war esterfreies, reines Glykol mit einer OH-Zahl von 51 mg KOH/g, was einem Molekulargewicht von 2210 entspricht. Das ^1H NMR-Spektrum zeigte, daß das Copolymer aus ca. 10% Propylenoxid und 90% Tetrahydrofuran entstanden war. Die Dispersität des Produktes Mw/Mn lag bei 1.3. Die Farbzahl lag unter 5 APHA und die Säurezahl bei unter 0,01 mg KOH/g.

Ein fast gleiches Copolymerisat erhält man, wenn an Stelle des Katalysators Perikat PY 115 5 mm Perlen aus protonisiertem und bei 650°C calciniertem Kaolin als Katalysator verwendet werden.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURANPOLYMERENPatentansprüche

- 5 1. Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Herstellung von Polytetramethylenetherglykoldiestern oder Polyoxibutlenpolyoxiglykolen durch Homopolymerisation von Tetrahydrofuran oder durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit 1,2-Alkylenoxiden in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden oder Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff, die in Mengen von 0,1 bis 50 Mol-% bezogen auf das Tetrahydrofuran, eingesetzt werden, wobei die Polymerisation am protonisierten und calcinierten Aluminosilicat-Katalysator, der aus Kaolin, amorphem Aluminosilicat oder einem Gemisch von amorphem Aluminiumsilicat und Zeolith besteht, durchgeführt wird, und man gebenfalls Estergruppen enthaltende Polymere auf die übliche Weise verseift, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,2-Alkylenoxid oder Carbonsäureanhydrid dem Reaktionsgemisch so zuleitet, daß deren Konzentration darin während der Polymerisation im wesentlichen konstant unter 1-Gew.% gehalten wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß am Festbettkatalysator, der aus Formkörpern mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 mm besteht, polymerisiert wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als 1,2 Alkylenoxid Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid verwendet.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als Säureanhydrid Essigsäureanhydrid einsetzt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung mit reaktivem Wasserstoff Wasser verwendet.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung mit reaktivem Wasserstoff eine Carbonsäure mit 1 bis 8 C-Atomen verwendet.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man das Molverhältnis des eingesetzten Tetrahydrofurans zur Gesamtmenge des in die Reaktion eingebrachten 1,2-Alkylenoxids oder Carbonsäureanhydrids zwischen 30:1 bis 5:1 hält.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 70°C unter Normaldruck durchgeführt wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/UE 96/00088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G65/20 C08G65/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 239 787 (BASF AG) 7 October 1987 cited in the application see claims 1-8 see column 4, line 5 - line 32 see example 1 see column 3, line 34 - line 39 ---	1-8
Y	WO,A,94 05719 (SHINWHA ENGINEERING CONSTRUCTION CO. LTD.) 17 March 1994 see claims 1,2,4,7 see example 1 see page 7, line 17 - line 38 ---	1-8
A	EP,A,0 241 890 (BASF AG.) 21 October 1987 see claims 1-9 ---	1-8 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 June 1996

02.07.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3046

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'nl Application No PCT/DE 96/00088

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 208 385 (KAHN A.P. ET AL) 4 May 1993 cited in the application see claims 1-3 ---	1-8
A	US,A,5 210 283 (KAHN A.P. ET AL) 11 May 1993 cited in the application see claims 1,2 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/00088

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0239787	07-10-87	DE-A- 3606479 JP-A- 62205120 US-A- 4728722	03-09-87 09-09-87 01-03-88
WO-A-9405719	17-03-94	AU-B- 4956593 CA-A- 2142371 EP-A- 0658174 JP-T- 8501331	29-03-94 17-03-94 21-06-95 13-02-96
EP-A-0241890	21-10-87	DE-A- 3613106 JP-A- 62252422 US-A- 4803299	22-10-87 04-11-87 07-02-89
US-A-5208385	04-05-93	NONE	
US-A-5210283	11-05-93	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat... des Aktenzeichen

PCT/UC 96/00088

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G65/20 C08G65/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 239 787 (BASF AG) 7.Oktober 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-8 siehe Spalte 4, Zeile 5 - Zeile 32 siehe Beispiel 1 siehe Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 39 ---	1-8
Y	WO,A,94 05719 (SHINWHA ENGINEERING CONSTRUCTION CO. LTD.) 17.März 1994 siehe Ansprüche 1,2,4,7 siehe Beispiel 1 siehe Seite 7, Zeile 17 - Zeile 38 ---	1-8
A	EP,A,0 241 890 (BASF AG.) 21.Oktober 1987 siehe Ansprüche 1-9 ---	1-8 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6.Juni 1996	02.07.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/UE 96/00088

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 208 385 (KAHN A.P. ET AL) 4.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3 ---	1-8
A	US,A,5 210 283 (KAHN A.P. ET AL) 11.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2 -----	1-8

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00088

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0239787	07-10-87	DE-A- 3606479 JP-A- 62205120 US-A- 4728722	03-09-87 09-09-87 01-03-88
WO-A-9405719	17-03-94	AU-B- 4956593 CA-A- 2142371 EP-A- 0658174 JP-T- 8501331	29-03-94 17-03-94 21-06-95 13-02-96
EP-A-0241890	21-10-87	DE-A- 3613106 JP-A- 62252422 US-A- 4803299	22-10-87 04-11-87 07-02-89
US-A-5208385	04-05-93	KEINE	
US-A-5210283	11-05-93	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)